

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類 C30B 29/06, H01L 21/324</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/12786</p> <p>(43) 国際公開日 2000年3月9日(09.03.00)</p>																
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04651</p> <p>(22) 国際出願日 1999年8月27日(27.08.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/260845 1998年8月31日(31.08.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 信越半導体株式会社 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 玉塚正郎(TAMATSUKA, Masaro)[JP/JP] 小林徳弘(KOBAYASHI, Norihiro)[JP/JP] 秋山昌次(AKIYAMA, Shoji)[JP/JP] 篠宮 勝(SHINOMIYA, Masaru)[JP/JP] 〒379-0196 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導体株式会社 半導体磯部研究所内 Gumma, (JP)</p> <p>(74) 代理人 好宮幹夫(YOSHIMIYA, Mikio) 〒111-0041 東京都台東区元浅草2丁目6番4号 上野三生ビル4F Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>																
<p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SILICON SINGLE CRYSTAL WAFER AND SILICON SINGLE CRYSTAL WAFER</p> <p>(54) 発明の名称 シリコン単結晶ウエーハの製造方法及びシリコン単結晶ウエーハ</p> <div data-bbox="609 1281 1039 1690"> <table border="1"> <caption>Data from Bar Chart</caption> <thead> <tr> <th>Atmosphere</th> <th>A (COPs ≥ 0.09 μm)</th> <th>B (Surface)</th> <th>C (5 μm Polished Surface)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ar</td> <td>~1300</td> <td>~350</td> <td>~350</td> </tr> <tr> <td>H2</td> <td>~1250</td> <td>~350</td> <td>~350</td> </tr> <tr> <td>Ar + O2/Ar</td> <td>~350</td> <td>~350</td> <td>~350</td> </tr> </tbody> </table> <p>A ... NUMBER OF COP'S HAVING SIZE OF 0.09 μm OR MORE (PIECES/8"-DIAMETER WAFER) B ... SURFACE C ... 5 μm POLISHED SURFACE</p> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>A method for producing a high-quality silicon single crystal wafer for semiconductor devices by effectively suppressing or preventing grown-in defects in the surface of the wafer by Czochralski method with high productivity, comprising growing a silicon single crystal rod by a Czochralski method, slicing the crystal rod into a wafer, heat-treating the wafer at 1100 to 1300 °C in a non-oxidizing atmosphere for more than one minute, and heat-treating the wafer at 700 to 1300 °C in an oxidizing atmosphere for more than one minute subsequent to the former heat treatment without cooling the wafer below 700 °C. A CZ silicon single crystal wafer is also disclosed. The density of COPs having a size of 0.09 μm in a surface portion of the wafer upto a depth of 5 μm is 1.3/cm<sup>2</sup> or less, and the density of COPs having a size of 0.09 μm in a bulk portion other than the surface portion is higher than that in the surface portion.</p>			Atmosphere	A (COPs ≥ 0.09 μm)	B (Surface)	C (5 μm Polished Surface)	Ar	~1300	~350	~350	H2	~1250	~350	~350	Ar + O2/Ar	~350	~350	~350
Atmosphere	A (COPs ≥ 0.09 μm)	B (Surface)	C (5 μm Polished Surface)															
Ar	~1300	~350	~350															
H2	~1250	~350	~350															
Ar + O2/Ar	~350	~350	~350															

## (57)要約

CZ法によって作製されるシリコン単結晶ウエーハ表層部のGrown-in欠陥を効果的に低減あるいは消滅し、高品質の半導体デバイス用シリコン単結晶ウエーハを高生産性で得る。本発明は、チョクラルスキー法によってシリコン単結晶棒を育成し、該単結晶棒をスライスしてウエーハに加工し、該ウエーハに非酸化性雰囲気下で1100～1300℃の温度の熱処理を1分以上加えた後、700℃未満の温度に冷却することなく連続して酸化性雰囲気下で700～1300℃の温度の熱処理を1分以上加えるシリコン単結晶ウエーハの製造方法である。また、本発明は、表面から少なくとも深さ5μmまでの表層部において、大きさが0.09μm以上のCOP密度が1.3ヶ/cm<sup>2</sup>以下であり、前記表層部を除くバルク部において、大きさが0.09μm以上のCOP密度が前記表層部のCOP密度よりも大きいCZシリコン単結晶ウエーハである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MA	モロッコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MC	モナコ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MD	モルドヴァ	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	ML	マリ	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MR	モーリタニア	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KR	韓国	PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## シリコン単結晶ウエーハの製造方法及びシリコン単結晶ウエーハ

## 5 技術分野

本発明は、結晶欠陥がウエーハの表面および表面近傍で非常に少ないシリコン単結晶ウエーハの製造方法とシリコン単結晶ウエーハに関する。

## 背景技術

- 10 半導体集積回路等のデバイスを作製するためのウエーハとしては、主にチョクラスキー法（CZ法）によって育成された、CZシリコン単結晶ウエーハが用いられている。このようなCZシリコン単結晶ウエーハに結晶欠陥が存在すると、半導体デバイス作製時にパターン不良などを引き起こしてしまう。特に、近年の高度に集積化されたデバイスにおけるパターン幅は、 $0.3\mu\text{m}$ 以下といった非
- 15 常に微細となっているため、このようなパターン形成時には、 $0.1\mu\text{m}$ サイズの結晶欠陥の存在でもパターン不良等の原因になり、デバイスの生産歩留あるいは品質特性を著しく低下させてしまう。従って、シリコン単結晶ウエーハに存在する結晶欠陥は極力サイズを小さくさせなければならない。

- 特に最近になって、CZ法により育成されたシリコン単結晶中には、上記Grown-in欠陥と呼ばれる、結晶成長中に導入された結晶欠陥がさまざまな測定法で見いだされることが報告されている。例えば、これらの結晶欠陥の一部は商業レベルで生産されている一般的な成長速度（例えば、約 $1\text{mm}/\text{min}$ 以上）で引き上げられた単結晶では、市販のパーティクルカウンター（例えばKLA/Tencor社製SP1）を使用して、Crystal Originated
- 25 Particle（COP）として検出できる。

このような結晶欠陥の主な発生原因は、単結晶製造中に凝集する原子空孔のクラスタあるいは石英ルツボから混入する酸素原子の凝集体である酸素析出物であると考えられている。これらの結晶欠陥はデバイスが形成されるウエーハの表層部（ $0\sim 5$ ミクロン）に存在すると、デバイス特性を劣化させる有害な欠陥とな

るので、このような結晶欠陥を低減するための種々の方法が検討されている。

例えば、上記原子空孔のクラスタの密度を低減するためには、結晶成長速度を極端に低下（例えば、 $0.45 \text{ mm/min}$ 以下）して結晶を育成させればよいことが知られている（特開平8-330316号公報参照）。ところが、この方法であると、新たに過剰な格子間シリコンが集まって形成する転位ループと考えられる結晶欠陥が発生し、デバイス特性を著しく劣化させ、問題の解決とはならないことがわかってきた。しかも、結晶成長速度を従来の約 $1.0 \text{ mm/min}$ 以上から、 $0.4 \text{ mm/min}$ 以下に低下させるのであるから、著しい単結晶の生産性の低下、コストの上昇をもたらしてしまう。

10 また、別の方法として通常の商業レベルで使われていた従来の約 $1.0 \text{ mm/min}$ 以上の結晶成長速度で成長させたウェーハを水素雰囲気中で熱処理しGrown-in欠陥を消滅させようとする方法が提案され製品化されているが、表層部（表面から $0 \sim 5 \mu\text{m}$ ）においては依然として欠陥が残留していることが指摘されている。

15 さらに、水素雰囲気中で熱処理を行った後は、熱処理炉内を窒素ガスで置換してからウェーハを取り出すことにより安全を確保する必要があるが、窒素ガス中に含まれる微量の酸素及び水分がウェーハ表面を局所的にエッチングしてしまい、ヘイズやマイクロラフネス等の表面粗さを悪化させるという問題点もあった。

尚、ここでいうヘイズとはウェーハ表面における数～数十nm程度の周期性をもつ表面粗さのことであり、主にレーザーを用いたパーティクルカウンターでウェーハ全面をスキャンし、その乱反射強度を測定することによって準定量的に評価される表面粗さである。

一方、マイクロラフネスは、ウェーハ表面の微小領域（例えば $2 \mu\text{m}$ 角）を原子間力顕微鏡にて測定し、その領域内におけるP-V（Peak to Valley）値やRMS（Root Mean Square Roughness：自乗平均平方根粗さ）値として評価される表面粗さである。

#### 発明の開示

本発明は、このような問題点に鑑みて為されたもので、CZ法によって作製さ

れるシリコン単結晶ウェーハ表層部のGrown-in欠陥を効果的に低減あるいは消滅し、ウェーハ表面粗さにも優れた高品質の半導体デバイス用シリコン単結晶ウェーハを高生産性で得ることを主たる目的とする。

上記課題を解決するための本発明は、シリコン単結晶ウェーハを製造する方法  
5 において、チョクラスキー法によってシリコン単結晶棒を育成し、該単結晶棒をスライスしてウェーハに加工し、該ウェーハに非酸化性雰囲気下で1100～1300℃の温度の熱処理を1分以上加えた後、700℃未満の温度に冷却することなく連続して酸化性雰囲気下で700～1300℃の温度の熱処理を1分以上加えることを特徴とするシリコン単結晶ウェーハの製造方法である。

10 このように、シリコン単結晶ウェーハを製造する方法において、チョクラスキー法によって得られたウェーハに、非酸化性雰囲気下で1100～1300℃の温度の熱処理を1分以上加えた後、700℃未満の温度に冷却することなく連続して酸化性雰囲気下で700～1300℃の温度の熱処理を1分以上加えるようにすれば、半導体デバイス作製に有害なウェーハ表層部のGrown-in欠  
15 陥を短時間で消滅あるいは減少させることができると同時にウェーハ表面粗さの優れた高品質の半導体デバイス用シリコン単結晶ウェーハを高生産性で得ることができる。

この場合、前記非酸化性雰囲気が、アルゴン、窒素、あるいはアルゴンと窒素の混合ガスであることが好ましい。

20 これらのアルゴン、窒素、あるいはアルゴンと窒素の混合ガス雰囲気は、取り扱いが簡単で、安価である利点があるからである。

この場合、前記酸化性雰囲気が、水蒸気を含む雰囲気であるものとすることができる。

このように、前記酸化性雰囲気を水蒸気を含む雰囲気とすれば、酸化速度が速  
25 いため、極めて短時間で効率よく格子間シリコンを注入して欠陥を消滅させることができる。また、表面に形成される酸化膜が比較的厚くなるため、ウェーハ加工プロセスやデバイス作製の際に、この酸化膜をそのまま利用する用途に適している。

また、この場合、前記酸化性雰囲気が、乾燥酸素雰囲気、または乾燥酸素とア

ルゴンもしくは窒素との混合ガス雰囲気であるものとすることができる。

このように、前記酸化性雰囲気が、乾燥酸素雰囲気、または乾燥酸素とアルゴンもしくは窒素との混合ガス雰囲気であれば、酸化膜の成長速度が遅いので、熱処理後に表面に形成される酸化膜厚を薄くすることができ、形成された酸化膜を  
5 HF水溶液等で除去する必要がある場合には、その工程に要する時間を短くすることができる。

また、前記酸化性雰囲気下での熱処理により形成される酸化膜厚を20～100 nmとすることが好ましい。

このように前記酸化性雰囲気での熱処理により形成される酸化膜厚が20 nm  
10 以上であれば、十分にウエーハ表層部のCOPを除去することができ、100 nm以下とすれば、形成された酸化膜を除去する必要がある場合でも、その工程に要する時間を短くすることができる。

また、前記非酸化性雰囲気下での熱処理を行なう前のウエーハ表面に、予め酸化膜を形成しておいても良い。

15 このような酸化膜を形成しておけば、熱処理によるウエーハ表面への熱酸化膜の形成やエッチングによる面粗れからウエーハ表面を保護することができる。

さらに、この場合、前記酸化性雰囲気下での熱処理後のウエーハ表面の熱酸化膜の厚さを300 nm以上にすることが好ましい。

このように、酸化性雰囲気下の酸化熱処理により厚さ300 nm以上の熱酸化  
20 膜を成長させることにより、非酸化性雰囲気下での熱処理を行なう前のウエーハ表面に予め酸化膜を形成した場合においても、ウエーハ表面のCOPを酸化膜成長時の酸化シリコンのリフロー現象により消滅させることができるので、より確実にウエーハ表面のCOPを消滅させることができる。

また、前記チョクラルスキー法によってシリコン単結晶棒を育成する際に、該  
25 単結晶棒の1150～1080℃における冷却速度を2.3℃/min以上に制御しつつ育成することが好ましい。

このように、チョクラルスキー法によってシリコン単結晶棒を育成する際に、単結晶棒の1150～1080℃における冷却速度を2.3℃/min以上に制御しつつ育成すれば、Grown-in欠陥のサイズが減少したウエーハに、さ

らに本発明の熱処理を加えるため、より効果的にウエーハ表層部の Grown-in 欠陥を消滅あるいは減少させることができ、より高品質の半導体デバイス用シリコン単結晶ウエーハを高生産性で得ることができる。

またこの場合、前記チョクラルスキー法によってシリコン単結晶棒を育成する  
5 際に、窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成することが好ましい。

このように、チョクラルスキー法によってシリコン単結晶棒を育成する際に、窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成すれば、窒素をドーブすることにより Grown-in 欠陥のサイズが減少したウエーハに、さらに本発明の熱処理を加えるため、より効果的にウエーハ表層部の Grown-in 欠陥を消滅あるいは  
10 は減少させることができ、より高品質の半導体デバイス用シリコン単結晶ウエーハを高生産性で得ることができる。

この場合、前記チョクラルスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒にドーブする窒素濃度を、 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$  にすることが好ましい。

15 これは、Grown-in 欠陥の成長を十分に抑制するためには、 $1 \times 10^{10} \text{atoms/cm}^3$  以上にするのが好ましいことと、シリコン単結晶の単結晶化の妨げにならないようにするためには、 $5 \times 10^{16} \text{atoms/cm}^3$  以下にするのが好ましいからである。

さらに、前記チョクラルスキー法によってシリコン単結晶棒を育成する際に、  
20 該単結晶棒に含有される酸素濃度を 18 ppm (JEIDA: 日本電子工業振興協会規格) 以下にすることが好ましい。

このように、低酸素とすれば、結晶欠陥の成長を一層抑制することができるし、表面層での酸素析出物の形成を防止することもできる。

そして、本発明の製造方法で製造されたシリコン単結晶ウエーハは、例えば、  
25 CZシリコン単結晶ウエーハであって、表面から少なくとも深さ  $5 \mu\text{m}$  までの表層部において、大きさが  $0.09 \mu\text{m}$  以上の COP 密度が  $1.3 \text{ケ/cm}^2$  以下であり、前記表層部を除くバルク部において、大きさが  $0.09 \mu\text{m}$  以上の COP 密度が前記表層部の COP 密度よりも大きいことを特徴とする CZシリコン単結晶ウエーハである。

このようなシリコン単結晶ウエーハであれば、ウエーハ表面およびウエーハ表層部の結晶欠陥がきわめて少ないものとなり、電気的特性の優れた、高品質の半導体デバイス用シリコン単結晶ウエーハとなる。一方、ウエーハのバルク部においては、表層部よりもCOP密度が大きいいため、十分なゲッタリング効果を持つものとなる。そのため、デバイスの生産歩留りあるいは品質特性を向上させることができる。

さらに、本発明のシリコン単結晶ウエーハは、例えば、ウエーハ表面のヘイズが0.1ppm以下であり、2 $\mu$ m角の測定領域におけるマイクロラフネスがP-V値で1.0nm以下であるものとすることができる。

10    このように、本発明のシリコン単結晶ウエーハは、ウエーハ表面および表層部の結晶欠陥が少ないだけでなく、ウエーハ表面の表面粗さにおいても優れたものとすることができる。

以上説明したように、本発明では、非酸化性雰囲気下の高温熱処理と酸化性雰囲気下での熱処理を連続して行うことにより、従来より低温かつ短時間で、ウエーハ表層部のGrown-in欠陥を消滅あるいは低減し、しかもウエーハの表面粗さを向上させることができる。また、CZ結晶引上げ時の結晶冷却速度の操作及び不純物窒素のドーピングにより、Grown-in欠陥の消滅あるいは低減を一層効果的なものとすることができる。

20    さらに、爆発の危険性のある水素ガスを用いずに熱処理する場合には、水素ガスを用いる従来の熱処理装置に比べて特別な安全対策を配慮することなく、通常の熱処理炉を用いて比較的安全に熱処理を行うことができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例1、比較例1において、熱処理前のウエーハのCOP密度をパーティクルカウンターにて測定した結果図である。

図2は、実施例1、比較例1において、熱処理前のウエーハのGrown-in欠陥のサイズをOPP法において測定した結果図である。

図3は、実施例1、比較例1において、熱処理後のウエーハのCOP密度をパーティクルカウンタにて測定した結果図である。



図4Aは、アニール雰囲気中の酸素濃度とCOP数との関係を示した図であり、  
図4Bは、アニールにより形成された酸化膜厚とCOP密度との関係を示した図  
である。

図5は、本発明の熱処理と、従来の熱処理のそれぞれを別々のチューブで繰り  
5 返し施し、各熱処理毎のウエーハ中の金属不純物による汚染レベルの推移を比較  
した図である。

図6は、実施例3、比較例3において、熱処理後のウエーハ表面のCOP密度  
と、その表面を5 $\mu$ m研磨した後の表面のCOP密度を示した図である。

図7は、実施例3、比較例3において、熱処理後のウエーハ表面のTZDB良  
10 品率と、その表面を5 $\mu$ m研磨した後の表面のTZDB良品率を示した図である。

図8は、実施例3、比較例3において、熱処理後のウエーハ表面のTDDB良  
品率と、その表面を5 $\mu$ m研磨した後の表面のTDDB良品率を示した図である。

図9は、実施例4、比較例4において、各々異なる熱処理温度において、ウエ  
ーハに非酸化性雰囲気下で熱処理を行い、続いて酸化性雰囲気下で熱処理を行っ  
15 たものと、非酸化性雰囲気下で熱処理を行ったウエーハについて、表面から5 $\mu$   
m研磨した表面のCOP密度を比較した結果を示した図である。

図10は、実施例5、比較例5において、ウエーハに非酸化性雰囲気下で熱処  
理を行い、続いて各々異なる熱処理温度において酸化性雰囲気下で熱処理を行っ  
たものと、非酸化性雰囲気下で熱処理を行ったウエーハについて、ウエーハ表面  
20 のヘイズを測定比較した結果を示した図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明についてさらに詳述するが、本発明はこれらに限定されるもので  
はない。

25 本発明は、チョクラルスキー法によってシリコンウエーハを得た後、このウエ  
ーハに非酸化性ガス、特にはアルゴン、窒素、あるいはこれらの混合ガス雰囲気  
下での高温熱処理と酸化性雰囲気下での高温酸化熱処理を連続して施すことによ  
り、ウエーハ表面および表層部のGrown-in欠陥を消滅あるいは低減し、  
しかもウエーハの表面粗さを向上させる事が可能であることを見出し、諸条件を

精査して完成されたものである。

前述のように、デバイスが形成されるウエーハ表面および表層部の Grown-in 欠陥を消滅あるいは低減するため、通常の商業レベルで使われているのは、約 1.0 mm/min 以上の一般的な結晶成長速度で成長させたウエーハを水素  
5 雰囲気下で高温熱処理し、Grown-in 欠陥を消滅させようとするものである。この方法はすでに製品化され実際のデバイスの製造に用いられているが、ウエーハの表層部（例えば 0 ~ 5  $\mu$ m）においてはいぜんとして欠陥が残留していることが問題であった。

この原因としては以下の理由が考えられた。原子空孔の凝集体である Grown-in 欠陥を消滅させるのには 2 つの過程が必要である。すなわち、真性点欠  
10 陥が Grown-in 欠陥へ移行するのを妨げる欠陥の内壁酸化膜の溶解過程と、それに引き続く格子間シリコンによる Grown-in 欠陥の充填過程の二つである。

前記水素雰囲気下での高温熱処理では、ウエーハ表層部の Grown-in 欠陥の内壁酸化膜の溶解は、その著しい酸素外方拡散効果により効率的に起きると  
15 考えられる。しかしながら格子間シリコンによる Grown-in 欠陥の充填は、水素雰囲気下の高温熱処理では、ウエーハ表面からショットキー欠陥である格子間シリコンと原子空孔が両方注入されるため効率的には起こすことができない。

従って、水素雰囲気下での高温熱処理では格子間シリコンによる Grown-in 欠陥の充填過程が長時間に亙るものとなり、特に直径換算でサイズが 150 nm 以上の Grown-in 欠陥を消滅させるためには 1200 °C にて 5 時間以上の高温・長時間の熱処理を必要とした。このことは、ウエーハの生産性を著しく低下させるばかりでなく、水素雰囲気下で長時間の高温熱処理を必要とするとい  
20 うことは、安全面においても好ましい方法とはいえない。さらには、長時間の高温熱処理を行うため、シリコン単結晶ウエーハ中の酸素析出核をも消滅させてしまうこととなり、デバイス工程で有効な重金属のゲッタリング効果をも失ってしまう問題点もある。

この様な水素雰囲気での高温熱処理における問題点は、安全面での問題を除き、アルゴン雰囲気での高温熱処理でも同様であり、さらに、これに加えて以下の問題

点も有することが判明した。

水素雰囲気またはアルゴン雰囲気ではウェーハに高温熱処理を行う場合、通常は700～800℃程度の温度に冷却してから熱処理炉よりウェーハの取り出しを行っている。取り出し時の雰囲気としては、安全上の配慮から窒素雰囲気に置換してから取り出すことが一般的であるが、アルゴン雰囲気の場合はそのまま取り出すことも可能である。

ところが、水素雰囲気またはアルゴン雰囲気から窒素に置換してウェーハを取り出す場合、窒素ガス中に含まれる微量の酸素および水分が、高温熱処理により活性化となったウェーハ表面と反応するため、局所的にエッチングが起これ、ウェーハの表面粗さ（マイクロラフネス、ヘイズなど）を悪化させる原因となっていた。これに対して、窒素ガスの純度を上げ、微量の水分および酸素を取り除くことは非常に困難であり、コストが非常にかかる点で実質的には限界があった。

一方、アルゴン雰囲気のまま取り出しを行うと、取り出し時の外気を巻き込み、活性化した表面に不均一な自然酸化膜が形成され表面粗さが悪化したり、不純物により汚染されるという問題があった。

本発明者らはこれらの問題を、水素を爆発下限界（約4%）以上含まない非酸化性ガス、特にはアルゴン、窒素、あるいはこれらの混合ガス雰囲気下で1100～1300℃の温度の熱処理を1分以上加えた後、700℃未満の温度に冷却することなく連続して酸化性雰囲気下で700～1300℃の温度の熱処理を1分以上加えることにより解決した。すなわちアルゴン、窒素、あるいはこれらの混合ガス雰囲気下での高温熱処理で欠陥内壁酸化膜の溶解過程を効率的に進行させ、さらに連続的に酸化性雰囲気下での熱処理に切り替えることにより格子間シリコンによるGrown-in欠陥の充填過程をも効率的に進行させることおよびウェーハの表面粗さを改善することが可能となったのである。

ここで、欠陥の内壁酸化膜の溶解過程を水素を爆発下限界（約4%）以上含まない非酸化性ガス、特にはアルゴン、窒素、あるいはこれらの混合ガス雰囲気下での高温熱処理により行うこととしたのは、水素雰囲気下での高温熱処理後に連続して酸素雰囲気下での熱処理を行うことは安全上非常に難しいからである。水素雰囲気の代わりに水素を爆発下限界（約4%）以上含まない非酸化性ガス、特

にはアルゴン、窒素、あるいはこれらの混合ガス雰囲気を用いることにより、初めて2つの過程の熱処理を連続して安全に行うことが可能となる。また、非酸化性ガス、特にアルゴン、窒素、あるいはこれらの混合ガス雰囲気下での高温熱処理においても水素雰囲気下と同様に、Grown-in欠陥の内壁酸化膜の溶解はその酸素外方拡散効果により効率的に起きるため、水素雰囲気下と同様に効率良く短時間で欠陥内壁酸化膜の溶解過程を進行させることができる。

アルゴン雰囲気が水素雰囲気と同等の酸素の外方拡散効果を持つ理由として、アルゴン雰囲気下での1100~1300℃という高温熱処理では、ウエーハ表面の自然酸化膜がSiOガスとして昇華し除去されるためであると考えられる。

また、窒素雰囲気においては、酸素の外方拡散効果は同等であるが、表面の自然酸化膜が均一に除去されないため、熱処理前に予め自然酸化膜をHF水溶液にて除去しておくことが好ましい。さらにアルゴンと窒素との混合雰囲気においても、水素雰囲気と同等の外方拡散効果を得ることができる。

なおこの熱処理は、Grown-in欠陥の内壁酸化膜を十分に溶解するために、1100~1300℃の温度で1分以上行うこととした。

また、高温における窒素雰囲気下の熱処理ではシリコンウエーハ表面に非常に安定な熱窒化膜が形成されてしまい、その後のプロセスにおいてその膜を除去するのに手間がかかる場合や、窒素中の微量な酸素や水分によりウエーハ表面が面粗れを生ずる場合がある。そこで、本発明者らは熱処理前のウエーハ表面に予め保護酸化膜を形成しておくことにより、窒素雰囲気における不要な膜形成や表面粗れからウエーハ表面を保護することができることを見出した。

さらに、このような保護酸化膜は、不要な膜形成や表面粗れからウエーハ表面を保護できるとともに、熱処理中に炉内からウエーハ内部に拡散する重金属不純物汚染を防止する効果をも有する。

また、欠陥内壁酸化膜の溶解過程と格子間シリコンによるGrown-in欠陥の充填過程の熱処理を連続して行うこととしたのは、この2つの過程の熱処理を連続して行わない場合、ウエーハの温度の低下によりGrown-in欠陥の内壁酸化膜が再成長してしまい、結果的に欠陥を消滅あるいは低減することができなくなるからである。そのためGrown-in欠陥の内壁酸化膜が再成長す

る700℃未満の温度に冷却することなく連続的に2つの過程の熱処理を行うこととした。

そして、本発明では、Grown-in欠陥の充填過程を、酸化性雰囲気下の熱処理によることとした。これは、酸化性雰囲気下の熱処理では、水素雰囲気下の熱処理を継続した場合と異なり、ウエーハの表面から原子空孔が注入されることがなく格子間シリコンのみが注入されるため、効率良く格子間シリコンによりGrown-in欠陥を充填して、Grown-in欠陥を消滅させると共に、非酸化性雰囲気下の高温熱処理により活性化した表面を酸化することで表面粗れや汚染を防ぐことができるからである。

10    なお、この熱処理は十分にGrown-in欠陥を充填して消滅させるためには、1000～1300℃で1分以上行うことが好ましいが、700℃以上であればGrown-in欠陥の減少と表面粗れを防ぐ効果を得ることができる。

ここで、この酸化性雰囲気としては、水蒸気を含む雰囲気や乾燥酸素(dry O<sub>2</sub>) 100%雰囲気、あるいは乾燥酸素とアルゴンもしくは窒素との混合ガス雰囲気等を適用することができる。

15    水蒸気を含む雰囲気の場合、酸化速度が速いため、700℃程度の比較的低温でも極めて短時間で効率良く格子間シリコンを注入して欠陥を消滅させることができる。また、表面に形成される酸化膜は比較的厚くなるが、SOIウエーハの作製等のウエーハ加工プロセスやデバイス作製の際に、この酸化膜をそのまま利用する用途に適している。

一方、乾燥酸素雰囲気、あるいは乾燥酸素とアルゴン若しくは窒素との混合ガス雰囲気の場合、酸化膜の成長速度が遅いので、熱処理後に形成される酸化膜を薄くすることができ、形成された酸化膜をHF水溶液等で除去する必要がある場合には、その工程に要する時間を短くできるので効率的である。

25    なお、混合ガス雰囲気を用いた場合等、酸化膜の成長速度が遅く、形成される酸化膜厚が薄い場合には、格子間シリコンを注入して欠陥を消滅させることができる効果が劣ることが懸念された。そこで本発明者らは、以下の実験により、どの程度の酸素濃度で、どれ程の厚さの酸化膜を形成すれば十分に欠陥を消滅させることができるかを確認した。

アルゴン 100% 雰囲気下、1200℃、40 分間アニールした後に、酸素濃度の異なる 6 種類のアルゴンと乾燥酸素の混合ガス（酸素濃度 0、20、30、50、100%）で 20 分間アニールした後、ウェーハの表面を 5  $\mu$ m 研磨して 0.09  $\mu$ m 以上の COP を測定した結果をそれぞれ図 4 (A) (B) に示した。

- 5 5  $\mu$ m 研磨した理由は、ウェーハ表層部における COP の消滅効果を観察するためである。図 4 (A) には、アニール雰囲気中の酸素濃度と COP 数との関係を示しており、図 4 (B) には、アニールにより形成された酸化膜厚と COP 密度との関係を示している。

- 図 4 の結果から、混合ガス雰囲気中の乾燥酸素濃度が 10% 程度でも、形成される酸化膜厚 20 nm 以上であれば、乾燥酸素 100%（酸化膜厚 100 nm 程度）と同等の効果が得られることがわかる。

- さらに、非酸化性雰囲気下での熱処理後に酸化性雰囲気での熱処理することにより、チューブやポートからのウェーハへの汚染を最小限に防ぐ効果があることがわかった。図 5 は、アルゴン 100% 雰囲気下、1200℃、40 分間アニールした後に、アルゴンと乾燥酸素の混合ガス（酸素濃度 30%）で 20 分間アニールする熱処理と、水素 100% またはアルゴン 100% で 1200℃、60 分間アニールする熱処理のそれぞれを別々のチューブで繰り返し熱処理し、各熱処理毎のウェーハ中の金属不純物による汚染レベルの推移を比較したものである。汚染レベルの測定は、Semiconductor Diagnostics Inc. (SDI) 社製の、SPV (Surface Photo Voltage)（商品名：ウェーハ汚染モニターシステム）を用いた。

- 水素やアルゴンのみのアニールではチューブやポートのエッチングが起きるため、突発的に不純物レベルが悪化することが分かる。一方、酸化性雰囲気でのアニールを含む熱処理では、アニール工程においてウェーハ表面やポートやチューブ表面にも酸化膜が形成されるため、常に保護酸化膜が形成され、チューブやポートからの汚染を最小限に防ぐ効果があると考えられる。

このような 700～1300℃での酸化熱処理で消滅させることができるのは、シリコンウェーハ表面に現れていないウェーハ内部の結晶欠陥に限定される。それは、ここでの欠陥の消滅は、酸化による表面からの格子間シリコンの注入によるボイド型結晶欠陥の充填によるものであるからである。従って、表面に露出し

ているCOPのようなボイド型結晶欠陥は、この酸化熱処理前のアルゴン雰囲気等の熱処理によるウェーハ表面のシリコン原子のマイグレーションにより消滅させておく必要がある。ところが、前記のように予め表面保護酸化膜を形成してあると、表面シリコン原子のマイグレーションが抑制されるため、表面のCOPの  
5 消滅が不十分になってしまう可能性がある。

そこで、本発明者らは非酸化性雰囲気下での熱処理の前に予め表面保護酸化膜を形成する場合には、前記700～1300℃での酸化熱処理後のウェーハ表面の熱酸化膜厚を300nm以上とすることにより、ウェーハ表面のCOPを十分に消滅させる方法を考えた。これは、酸化熱処理後にウェーハ表面の熱酸化膜厚  
10 が300nm以上であれば、その熱酸化膜を成長させる過程において、表面のCOPの形状が滑らかになり、実質的にCOPを消滅させたのと同じの効果を得ることができるからである。また、ウェーハ表面のCOPの平均サイズは100～200nmであり、300nm程度の厚さの酸化膜を形成すれば、COPを酸化膜中に取り込んで消滅させるのに充分だからである。

15 尚、この酸化熱処理で形成された酸化膜は、HF水溶液等で除去することができる。

上記本発明の熱処理は、従来の水素雰囲気下の熱処理に比べてGrown-in欠陥を消滅・減少させる効率が著しく高いため、短時間の熱処理で欠陥を消滅させることができる。そのため、デバイス工程で有効な重金属のゲッタリングサイトとなる酸素析出核を、消滅させずに残存させてゲッタリング能力を維持できる  
20 という副次的な効果も有する。

さらに本発明者らは、チョクラルスキー法によってシリコン単結晶棒を育成する際に単結晶棒の1150～1080℃における冷却速度を2.3℃/min以上に制御する方法、および単結晶棒を育成する際に窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する方法により、サイズの大きいGrown-in欠陥の数が少ないシリコンウェーハを高生産性で生産し、上記本発明のアルゴン等の非酸化性熱処理及び酸化性熱処理に供することにより、さらにシリコン単結晶ウェーハのGrown-in欠陥を消滅・減少する効果を向上させることを発見した。

すなわち、Grown-in欠陥は結晶引き上げ中の1150～1080℃の

温度帯でその凝集が起こると言われている。従って1150～1080℃の温度帯における冷却速度を2.3℃/min以上と速くし滞在時間を短くすることにより、Grown-in欠陥のサイズと数をコントロールすることが可能となる。

また、窒素をシリコン単結晶中にドーブすると、シリコン中の原子空孔の凝集  
5 が抑制されることが指摘されている (T.Abe and H.Takeno, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.262,3,1992)。この効果は原子空孔の凝集過程が、均一核形成から不均一核形成に移行するためであると考えられる。したがって、CZ法によりシリコン単結晶を育成する際に、窒素をドーブすれば、Grown-in欠陥の小さいシリコン単結晶およびこれを加工してシリコン単結晶ウエー  
10 ハを得ることが出来る。しかも、この方法によれば、前記従来法のように、結晶成長速度を必ずしも低速化する必要がないため、高生産性でシリコン単結晶ウエーハを得ることが出来る。

また、チョクラルスキー法によってシリコン単結晶棒を育成する際に、単結晶棒に含有される酸素濃度を18ppma以下にすることが好ましい。これは、こ  
15 のような低酸素濃度とすれば、結晶欠陥の成長を一層抑制することができ、またウエーハ表層部での酸素析出物の形成を防止することができるからである。特に、単結晶に窒素をドーブした場合には酸素析出が促進されるので、上記酸素濃度とすることによりウエーハ表層部での酸素析出物の形成を防止することが好ましい。

本発明において、チョクラルスキー法においてGrown-in欠陥のサイズ  
20 と数を冷却速度でコントロールするには、具体的には結晶の引き上げ速度を変化させればよい。例えば、ある特定の引き上げ装置を用いた場合、単結晶を引き上げ速度1.8mm/minにした場合は、同様の装置で1.0mm/minで引き上げた場合に比べて冷却速度は高くなる。その他の方法としては、引き上げ装置のホットゾーンと呼ばれる炉内部材の配置、構造等を変更しても1150～1  
25 080℃での冷却速度を調整することは可能である。

また、チョクラルスキー法による単結晶育成中に不純物窒素をドーブする事によってもGrown-in欠陥の大きさをコントロールすることができる。この場合、窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成するには、例えば特開昭60-251190号に記載されているような公知の方法によれば良い。



すなわち、チョクラルスキー法は、石英ルツボ中に収容された多結晶シリコン原料の融液に種結晶を接触させ、これを回転させながらゆっくりと引き上げて所望直径のシリコン単結晶棒を育成する方法であるが、あらかじめ石英ルツボ内に窒化物を入れておくか、シリコン融液中に窒化物を投入するか、雰囲気ガスを窒素を含む雰囲気等とすることによって、引き上げ結晶中に窒素をドーピングすることができる。この際、窒化物の量あるいは窒素ガスの濃度あるいは導入時間等を調整することによって、結晶中のドーピング量を制御することが出来る。

このように、チョクラルスキー法によって単結晶棒を育成する際に、窒素をドーピングする事によって、結晶成長中に導入される Grown-in 欠陥の凝集を抑制することができる。

窒素をシリコン単結晶中にドーピングすると、シリコン中に導入される結晶欠陥が小さくなる理由は、前述の通り原子空孔の凝集過程が、均一核形成から不均一核形成に移行するためであると考えられる。

従って、ドーピングする窒素の濃度は、十分に不均一核形成を引き起こす、 $1 \times 10^{10} \text{atoms/cm}^3$  以上にするのが好ましく、より好ましくは  $5 \times 10^{13} \text{atoms/cm}^3$  以上とするのがよい。これによって結晶欠陥の凝集を十分に抑制することができる。

一方、窒素濃度が、シリコン単結晶中の固溶限界である  $5 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$  を超えると、シリコン単結晶の単結晶化そのものが阻害されるので、この濃度を超えないようにする。

また、本発明では、チョクラルスキー法によってシリコン単結晶棒を育成する際に、単結晶棒に含有される酸素濃度を、18 ppm 以下にするのが好ましい。前述のようにシリコン単結晶中の酸素濃度を、このように低酸素とすれば、結晶欠陥の成長を一層抑制することができるし、表面層での酸素析出物の形成を防止することもできるからである。

シリコン単結晶棒を育成する際に、含有される酸素濃度を上記範囲に低下させる方法は、従来から慣用されている方法によれば良い。例えば、ルツボ回転数の減少、導入ガス流量の増加、雰囲気圧力の低下、シリコン融液の温度分布および対流の調整等の手段によって、簡単に上記酸素濃度範囲とすることが出来る。

こうして、チョクラルスキー法において、Grown-in欠陥のサイズと数が低減されたシリコン単結晶棒が得られる。これを通常の方法にしたがい、内周刃スライサあるいはワイヤソー等の切断装置でスライスした後、面取り、ラッピング、エッチング、研磨等の工程を経てシリコン単結晶ウエーハに加工する。もちろん、これらの工程は例示列举したにとどまり、この他にも洗浄等種々の工程があり得るし、工程順の変更、一部省略等目的に応じ適宜工程は変更使用されている。

次に、こうして得られたウエーハに、Grown-in欠陥を消滅あるいは低減させるためのアルゴン、窒素、あるいはこれらの混合ガス等の非酸化性ガス雰囲気下での高温熱処理及び酸化性雰囲気下での高温熱処理をおこなう。この熱処理を行うには、清浄度の管理された熱処理炉であれば広く市販されているどのような形態の熱処理炉であっても利用可能である。

例えば、ヒーター加熱式の横型あるいは縦型の拡散炉を用いても良いし、ランプ加熱式の毎葉式ウエーハ加熱装置を用いても良い、重要なことはGrown-in欠陥を効果的に消滅あるいは低減するために、十分な非酸化性雰囲気下での熱処理温度と熱処理時間、及びそれに引き続く十分な酸化性雰囲気下での熱処理温度と熱処理時間を確保し、なおかつ二つの熱処理間の温度が低下し過ぎないように連続的に行うことである。

そのためには、ウエーハを非酸化性ガス、特にアルゴン、窒素、あるいはアルゴンと窒素の混合ガス雰囲気下1100～1300℃の温度で1分以上の熱処理を施した後、700℃未満の温度に冷却することなく、引き続き酸化性雰囲気下700～1300℃の温度で1分以上酸化する必要がある。

前述のように、非酸化性ガス、特にアルゴン、窒素、あるいはアルゴンと窒素の混合ガス雰囲気下の熱処理と酸化熱処理の間を連続的に処理しない場合、Grown-in欠陥の内壁酸化膜が再成長し結果的に欠陥を消滅あるいは低減することができなくなる。従ってウエーハを炉内から出さずに、ウエーハが700℃未満の温度に冷却する前に連続してアルゴン雰囲気等の熱処理と酸化熱処理を行うことが好ましい。また、同一温度で連続して熱処理を行うことにより、熱処理時間を短縮できる。

このようにするには、例えばアルゴン、窒素、あるいはアルゴンと窒素の混合ガス等の雰囲気下での熱処理を行った後に、炉内の温度を冷却せずに雰囲気ガスを排気し、引き続き所望の濃度の酸素ガスを導入して酸化熱処理を行うようにすればよい。本発明では、初段の欠陥内壁酸化膜の溶解を行う熱処理をアルゴン、  
5 窒素、あるいはアルゴンと窒素の混合ガス等の水素を爆発下限界（約4%）以上含まない非酸化性ガス雰囲気下で行うため、従来からある市販の熱処理炉を用いても安全に次段の酸化熱処理を行うことができる。

また、欠陥内壁酸化膜を溶解させるためのアルゴン、窒素、あるいはアルゴンと窒素の混合ガス等の非酸化性雰囲気下での熱処理を行なうウェーハ表面に、あ  
10 らかじめ保護酸化膜を形成させてから行なう場合においては、その酸化膜形成熱処理は、内壁酸化膜を溶解させる熱処理の前段に組み入れて連続的に行なってもよいし、全く別の熱処理によりあらかじめ形成しておいてもよい。また、この酸化膜の形成はいわゆる乾燥酸素によるdry酸化や水蒸気を含むwet酸化のような熱酸化でもよいし、CVD（Chemical Vapor Deposit  
15 ion）法によるCVD酸化膜であってもよい。

なお、2段目の酸化性雰囲気下での熱処理では、雰囲気に水蒸気を含まないdry酸化、あるいは水蒸気を含むwet酸化のどちらをも適用することができ、本発明の本質であるGrown-in欠陥に格子間シリコンを注入する効果及び表面粗さを改善する効果としては同等の効果が期待できる。

20 以下、本発明の実施例および比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（実施例1、比較例1）

CZ法により、直径24インチの石英ルツボに、原料多結晶シリコン75kgをチャージし、直径8インチ、P型、方位<100>、酸素濃度14ppma（JEIDA）のシリコン単結晶棒を、通常引き上げ速度である1.0mm/min  
25 及び高速引き上げ速度である1.8mm/minで2本引き上げた。この高速引き上げ速度では、1150～1080℃における冷却速度が2.5℃/min程度となった。さらに、上記2種類の引き上げ速度で、シリコン単結晶棒を窒素濃度が $5 \times 10^{14}$ atoms/cm<sup>3</sup>になるように原料に窒素をドーブして2本引き上げた。

ここで得られた合計4本のシリコン単結晶棒から、ワイヤーソーを用いてウェーハを2枚ずつ切り出し、面取り、ラッピング、エッチング、鏡面研磨加工を施して、引き上げ速度と窒素のドーピングの有無以外の条件はほぼ同一とした、4種類8枚の直径8インチのシリコン単結晶鏡面ウェーハを作製した。

- 5 得られた8枚のシリコン単結晶ウェーハのGrown-in欠陥密度を測定するために、アンモニア水( $\text{NH}_4\text{OH}$ )と過酸化水素水( $\text{H}_2\text{O}_2$ )及び超純水の1:1:10の混合液にて、ウェーハを温度約80℃で1時間洗浄し、ウェーハ表面をKLA/Tencor社製SP1パーティクル測定装置にて、サイズ0.13 $\mu\text{m}$ 以上のCOP密度を計測した。測定結果を図1に示す。

- 10 図1よりCOP密度は、高速引き上げ速度のウェーハ、通常引き上げ速度のウェーハ、通常引き上げ速度窒素ドーピングのウェーハ、高速引き上げ速度窒素ドーピングのウェーハの順に小さくなることがわかる。なお、この測定結果は、同一種類の2枚のウェーハの平均値を示したものである。

- またGrown-in欠陥のサイズを測定するために、OPP(Optical  
15 l Precipitate Profiler)欠陥サイズ測定法を行った。このOPP法は、ノルマルスキータイプ微分干渉顕微鏡を応用したもので、まず光源から出たレーザー光を偏光プリズムで2本の互いに直交する90°位相が異なる直線偏光のビームに分離して、ウェーハ鏡面側から入射させる。この時1つのビームが欠陥を横切ると位相シフトが生じ、もう一つのビームとの位相差が生  
20 じる。この位相差をウェーハ裏面透過後に、偏光アナライザーにより検出することによりGrown-in欠陥のサイズを検出することができる。測定の結果を図2に示す。この図2は測定された欠陥サイズの最大値を示したものである。

- 図2から、OPP法におけるGrown-in欠陥のサイズは、通常引き上げ速度のウェーハ、高速引き上げ速度のウェーハ、通常引き上げ速度窒素ドーピング  
25 ウェーハ、高速引き上げ速度窒素ドーピングのウェーハの順に小さくなることが判る。なお、この測定結果は、測定された欠陥サイズの最大値を直径換算で示したものであり、同一種類の2枚のウェーハの平均値を示したものである。

次に、各種類2枚ずつのウェーハの内の1枚を拡散炉にて、アルゴン雰囲気下で1200℃の温度で1時間の熱処理を行った後、ウェーハを炉から出さずに8

00℃以下の温度に冷却することなく、連続して酸素雰囲気下1200℃の温度で10分のwet酸化を行った。熱処理後、表層部のCOPを測定するため表面を約3μmポリッシュした後、前述のパーティクルカウンターを用いた方法でサイズ0.13μm以上のCOP密度を計測した。

- 5     また比較のため、各種類2枚ずつのウェーハの内の残ったもう1枚を同様の拡散炉にて、水素雰囲気下1200℃の温度で1時間10分の熱処理を行い、こうして得られたウェーハにも同様に表面を約3μmポリッシュした後、0.13μm以上のCOP密度を計測した。

- 10    これら、8枚のウェーハのCOP密度の測定結果を図3に示す。ここで円形プロットは、本発明のアルゴン雰囲気下の熱処理と酸化性雰囲気下の熱処理を連続して行ったウェーハのCOP密度を示し、三角形プロットは、従来の水素雰囲気下の熱処理のみを行ったウェーハのCOP密度を示す。

- 15    図3より、本発明のアルゴン雰囲気下の熱処理と酸化性雰囲気下の熱処理を連続して行ったウェーハのCOP密度は著しく低減されていることが判る。特に、高速引き上げ速度で窒素ドープをしたウェーハの場合は、熱処理前にCOP密度とCOPのサイズが低減されているため、デバイス作製上問題となる0.13μm以上の欠陥をほぼ完全に除去することができることが判る。

一方、従来の水素雰囲気下での熱処理を同一時間施した場合では、いずれの場合もCOP密度を低減する効果が劣ることが判る。

- 20    （実施例2、比較例2）

- 25    実施例1、比較例1で使用した窒素ドープをせず通常速度で引き上げた単結晶棒から作製されたシリコン単結晶鏡面ウェーハを8枚用意し、これを4枚ずつ2組に分け、そのうち各3枚のウェーハに保護酸化膜として5、10、20nmの酸化膜を形成し、残りの各1枚には酸化膜を形成しなかった。そして、拡散炉にてそのうち1組については窒素雰囲気下で、もう1組については窒素50%アルゴン50%雰囲気下で1200℃、1時間の熱処理を行なった後、双方共にウェーハを炉から出さずに800℃以下の温度に冷却することなく、連続して1200℃の温度で30分のwet酸化を行なった。

この熱処理を行なったウェーハを拡散炉から取り出すと、あらかじめ保護酸化

膜を形成したウエーハ表面の酸化膜厚はどれも約600nmになっていたが、この酸化膜はHF水溶液で除去することができた。一方、保護酸化膜を形成しなかったウエーハの表面には熱酸化膜が形成されていて除去するのが困難であったので、ドライエッチングを行なうことにより除去した。

- 5 次に、これらのウエーハの表面を約3 $\mu$ m研磨した後、実施例1と同様に、パーティクルカウンターを用いた方法により、0.13 $\mu$ m以上のCOP密度を計測した。その結果、全てのウエーハでCOP密度は1.0 $\mu$ m/cm<sup>2</sup>以下であった。

この結果より、保護酸化膜を形成し、1200℃の酸化熱処理後のウエーハ表面の熱酸化膜の厚さが300nm以上の600nmであるシリコンウエーハのCOP密度は、保護酸化膜を形成せずに熱処理した場合と同様に改善されていることが判る。

- つまり、非酸化性雰囲気下の熱処理を窒素雰囲気下で行った場合においても、予め保護酸化膜を形成しておくことにより、ウエーハ表面への成膜等を防ぐことができ、その場合でも、酸化性雰囲気下での熱処理後のウエーハ表面の熱酸化膜の厚さを300nm以上とすれば、表面のCOPを保護酸化膜を形成しない場合と同等に改善できることが分かる。

(実施例3、比較例3)

- 格子間酸素濃度が、16ppma(JEIDA)である以外は実施例1と同じ条件で引き上げられたCZウエーハ(通常引き上げ速度、窒素ドープなし)を用いて、Ar100%雰囲気下1200℃で40分間アニールを行い、続いてdry O<sub>2</sub>30%、Ar70%の混合ガスで1200℃で20分間アニールを行ったものと、H<sub>2</sub>100%雰囲気下1200℃で1時間アニールを行ったウエーハについて、COP密度および酸化膜耐圧特性を比較した。ここではアニール炉として国際電気社製のVERTX3を用い、ウエーハの出し入れ温度は800℃とした。

図6は、各熱処理条件後のウエーハ表面のCOP密度と、その表面を5 $\mu$ m研磨した後の表面のCOP密度を示している。COP測定にはKLA/Tencor社製SP1パーティクル測定装置を用い、大きさ0.09 $\mu$ m以上のLPD(Light Point Defect)をCOPとしてカウントした。

図6の結果より、本発明の熱処理方法により熱処理されたウエーハのみ、表面から少なくとも深さ5 $\mu$ mまでは結晶欠陥を消滅させる効果があり、COP密度を1.3ケ/cm<sup>2</sup>以下(400ケ/8インチウエーハ以下)にできることがわかる。

- 5     すなわち、ウエーハ中に元々0.15 $\mu$ m程度の大きなサイズのCOPが存在していても、本発明の熱処理を施すことにより、表面から5 $\mu$ m以上の深さにわたるまで、COPを消滅させるか、あるいはデバイス特性に影響を及ぼしにくい0.09 $\mu$ m未満のサイズに縮小させることができる。

- 10    図7、8は各熱処理後のウエーハ表面と表面を5 $\mu$ m研磨した後の表面の酸化膜耐圧(TZDB(Time Zero Dielectric Breakdown)およびTddb(Time Dependent Dielectric Breakdown))の測定結果を示している。

- 15    ここで図7のTZDB良品率とは、ゲート酸化膜厚25nm、ゲート面積8mm<sup>2</sup>、判定電流値1mA/cm<sup>2</sup>、室温の条件下で、酸化膜耐圧が8MV/cm以上を有するものを良品とした場合の良品率を示している。また図8のTddb良品率とは、ゲート酸化膜厚25nm、ゲート面積4mm<sup>2</sup>、ストレス電流値0.01A/cm<sup>2</sup>、室温の条件下で、酸化膜耐圧が25C/cm<sup>2</sup>以上を有するものを良品とした場合の良品率を示す。

図7、8の結果から、表面から少なくとも深さ5 $\mu$ mまでの領域では、TZDB、Tddb共に80%以上の良品率が確実に得られていることが判る。

- 20    (実施例4、比較例4)

- 25    実施例3、比較例3で用いたウエーハと同一条件で引き上げられたCZウエーハを用いて、1200、1150、1100、1050℃の4水準の熱処理温度において、Ar100%雰囲気下で40分アニールを行い、続いてdryO<sub>2</sub>30%、Ar70%の混合ガス雰囲気下で20分間アニールを行ったものと、Ar100%雰囲気下、1200℃で1時間アニールを行ったウエーハについて、表面から5 $\mu$ m研磨した表面のCOP密度を比較した結果を図9に示す。

この図より、表面から深さ5 $\mu$ mの領域において1200℃、Arアニールの場合よりも優れたCOP消滅効果を有するのは1050℃を超える温度であり、1100℃以上であれば、表面から少なくとも深さ5 $\mu$ mの領域における大

きさ  $0.10 \mu\text{m}$  以上の COP 密度は  $1.0 \text{ケ}/\text{cm}^2$  以下 ( $300 \text{ケ}/8 \text{インチウエーハ}$  以下) にすることができることがわかる。また、 $1200^\circ\text{C}$  以上であれば  $0.16 \text{ケ}/\text{cm}^2$  以下 ( $50 \text{ケ}/8 \text{インチウエーハ}$  以下) にすることも可能である。

- 5 以上の結果は、従来のアニールより温度を下げてでも従来と同等以上の品質が達成可能であることを示しており、スリップ転位等の結晶欠陥の入りやすい、例えば直径  $300 \text{mm}$  以上の大口径ウエーハに対して極めて有効なアニール法であると言える。

(実施例 5、比較例 5)

- 10 実施例 3、比較例 3 で用いたウエーハと同一条件で引き上げられたウエーハを用いて、 $1200^\circ\text{C}$  の熱処理温度において、 $\text{Ar } 100\%$  雰囲気下で 60 分アニールを行った後、予め設定した保持温度まで降温し、 $\text{Ar}$  から  $\text{dryO}_2$  にガスを切り換えて 30 分間保持した。保持温度は  $900$ 、 $850$ 、 $800$ 、 $750$ 、 $700^\circ\text{C}$  の 5 水準とし、ウエーハの出し入れ温度は  $700^\circ\text{C}$  で行った (実施例 5)。
- 15 比較として、 $\text{Ar } 100\%$  雰囲気下  $1200^\circ\text{C}$  で 60 分アニールを行った後に  $700^\circ\text{C}$  まで降温し、 $\text{Ar}$  から  $\text{N}_2$  にガスを切り換えて 30 分間保持する熱処理を行ったウエーハを用意した (比較例 5)。

- これら 6 種類のウエーハについてウエーハ表面の表面粗さ (ヘイズおよびマイクロラフネス) の測定を行った。ヘイズ測定は、KLA テンコール社製 Surf Scan SP1 を用い、その測定器の Dark Wide モードでの測定値を比較した。測定結果を図 10 に示した。図 10 の縦軸の単位 ppm は、入射光に対する散乱光強度の割合を示すものである。図 10 より、本実施例のウエーハのヘイズレベルが  $0.1 \text{ ppm}$  以下に改善されていることがわかる。
- 20

- 尚、実施例 5 の 5 種類のウエーハは表面に酸化膜が形成されているので、その酸化膜を HF 水溶液で除去してから測定を行った。
- 25

さらに、実施例 5 のウエーハのマイクロラフネスを、デジタル インスツルメント社製 NanoScope-II を用い、 $2 \mu\text{m}$  角の領域の P-V 値を測定した。その結果、いずれも  $1.0 \text{ nm}$  以下であった。これは、本実施例の熱処理を行わない通常の鏡面ウエーハの P-V 値 ( $1.3 \text{ nm}$ ) に比べても改善効果があることが



わかった。

また、比較例 5 のウエーハは窒素置換を行っているので、表面に厚さ 1.5 nm 程度の窒化膜が形成されていることがわかった。窒化膜は誘電率が高いのでウエーハ表面にパーティクルが付きやすくなることが考えられる。そこで、このウエーハを実施例 5 と同一条件で作製したウエーハ（酸化膜を除去してないもの）と共にウエーハケースに 2 ヶ月間保管した後、ウエーハ上のパーティクル（サイズ 0.1 ~ 0.2  $\mu\text{m}$ ）を測定した。その結果、実施例 5 のウエーハのパーティクル増加量が平均 100 個/wafer 以下であったのに対し、比較例 5 のウエーハは 2000 個/wafer であった。

10 従って、パーティクルの付着からウエーハ表面を保護するという観点からも本発明のウエーハが優れた効果を示すことがわかる。

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

例えば、本発明においてチョクラルスキー法によって窒素のドーピングの有無にかかわらずシリコン単結晶棒を育成するに際しては、融液に磁場が印加されているか否かは問われないものであり、本発明のチョクラルスキー法にはいわゆる磁場を印加する MCZ 法も含まれる。

20 また、本発明の本質的部分である非酸化性雰囲気下の高温熱処理及び酸化性雰囲気下の熱処理はウエーハ加工工程中のいかなるプロセスにおいても適用可能である。例えばウエーハ切断後の化学エッチング工程後、またはその後の工程である粗研磨工程後、あるいは最終研磨工程後等に本発明の熱処理を適用することができる。

25 また、本発明の非酸化性ガス雰囲気下での熱処理とは、上記実施形態ではアルゴンまたは窒素ガスを使用する場合を中心に説明したが、必ずしも雰囲気がアルゴンまたは窒素ガスにのみ限定されるものではなく、これらのガスに爆発下限以下の微量の水素を混合させたガスや、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノンといった希ガスでアルゴンと同様の効果のあるガスであれば適用することがで

き、本発明の範囲に含まれるものである。

またアルゴンと窒素の混合ガス雰囲気下での熱処理についても、同様にアルゴン以外の希ガスを適用することができる。

## 請求の範囲

1. シリコン単結晶ウエーハを製造する方法において、チョクラルスキー法によってシリコン単結晶棒を育成し、該単結晶棒をスライスしてウエーハに加工し、
- 5 該ウエーハに非酸化性雰囲気下で $1100 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の温度の熱処理を1分以上加えた後、 $700^{\circ}\text{C}$ 未満の温度に冷却することなく連続して酸化性雰囲気下で $700 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の温度の熱処理を1分以上加えることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの製造方法。
2. 前記非酸化性雰囲気が、アルゴン、窒素、あるいはアルゴンと窒素の混合ガスであることを特徴とする請求項1に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。
- 10 3. 前記酸化性雰囲気が、水蒸気を含む雰囲気であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のシリコン単結晶ウエーハの製造方法。
4. 前記酸化性雰囲気が、乾燥酸素雰囲気、または乾燥酸素とアルゴンもしくは窒素との混合ガス雰囲気であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載
- 15 のシリコン単結晶ウエーハの製造方法。
5. 前記酸化性雰囲気下での熱処理により形成される酸化膜厚を $20 \sim 100 \text{ nm}$ とすることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のシリコン単結晶ウエーハの製造方法。
- 20 6. 前記非酸化性雰囲気下での熱処理を行なう前のウエーハ表面に、予め酸化膜を形成しておくことを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。
7. 前記酸化性雰囲気下での熱処理後のウエーハ表面の熱酸化膜の厚さを $300 \text{ nm}$ 以上にすることを特徴とする請求項6に記載したシリコン単結晶ウエーハの
- 25 製造方法。
8. 前記チョクラルスキー法によってシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒の $1150 \sim 1080^{\circ}\text{C}$ における冷却速度を $2.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上に制御しつつ育成することを特徴とする請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載のシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

9. 前記チョクラルスキー法によってシリコン単結晶棒を育成する際に、窒素をドーピングしたシリコン単結晶棒を育成することを特徴とする請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載のシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

10. 前記チョクラルスキー法によって窒素をドーピングしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒にドーピングする窒素濃度を、 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup>にすることを特徴とする請求項9に記載したシリコン単結晶ウエーハを製造する方法。

11. 前記チョクラルスキー法によってシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒に含有される酸素濃度を18 ppm以下にすることを特徴とする請求項1ないし請求項10のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハを製造する方法。

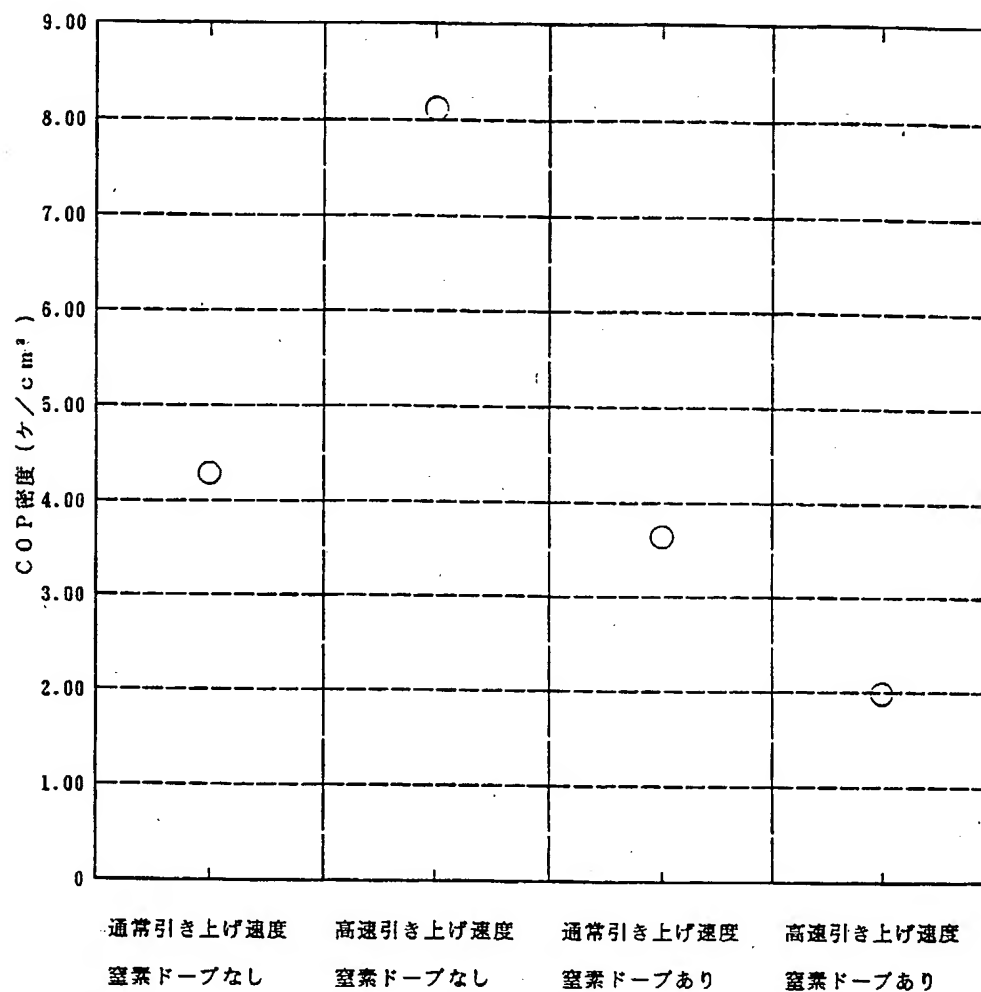
12. 請求項1ないし請求項11に記載した方法によって製造されたシリコン単結晶ウエーハ。

13. CZシリコン単結晶ウエーハであって、表面から少なくとも深さ5  $\mu$ mまでの表層部において、大きさが0.09  $\mu$ m以上のCOP密度が1.3ヶ/cm<sup>2</sup>以下であり、前記表層部を除くバルク部において、大きさが0.09  $\mu$ m以上のCOP密度が前記表層部のCOP密度よりも大きいことを特徴とするCZシリコン単結晶ウエーハ。

14. ウエーハ表面のヘイズが0.1 ppm以下であり、2  $\mu$ m角の測定領域におけるマイクロラフネスがP-V値で1.0 nm以下であることを特徴とする請求項12または請求項13に記載されたCZシリコン単結晶ウエーハ。

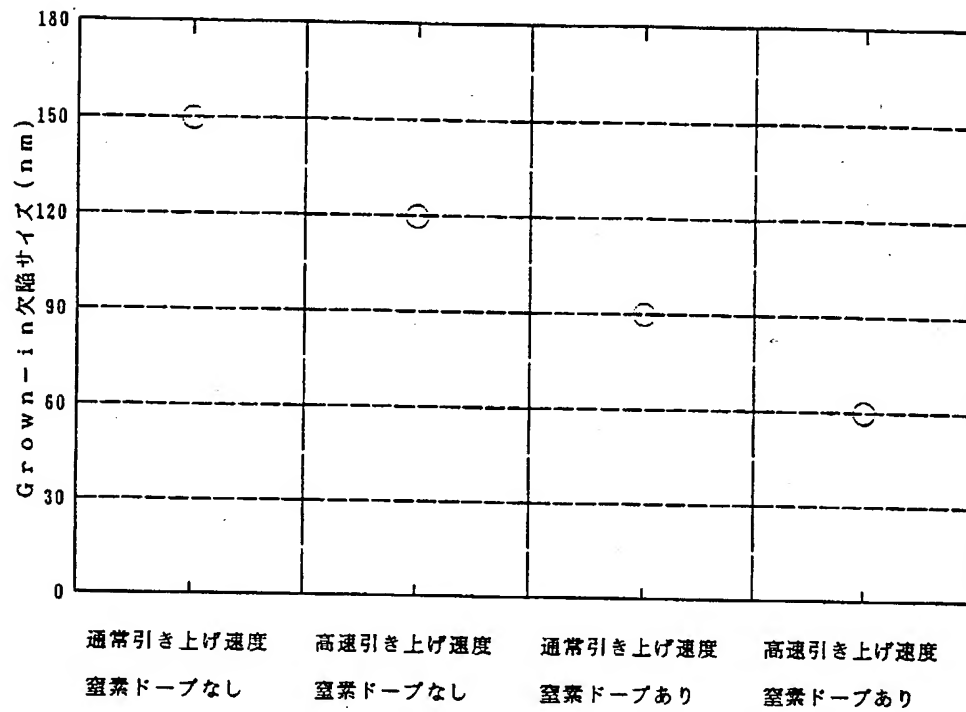
1 / 9

図 1



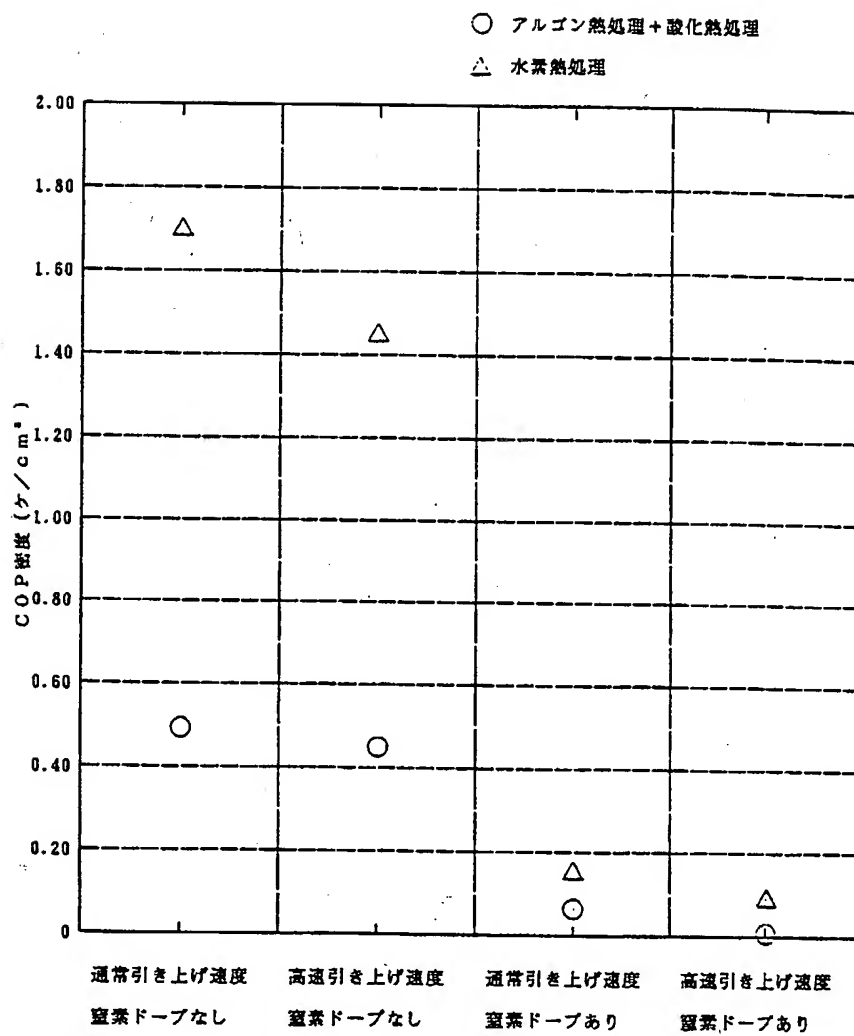
2 / 9

図 2



3 / 9

図 3



4 / 9

図 4 A

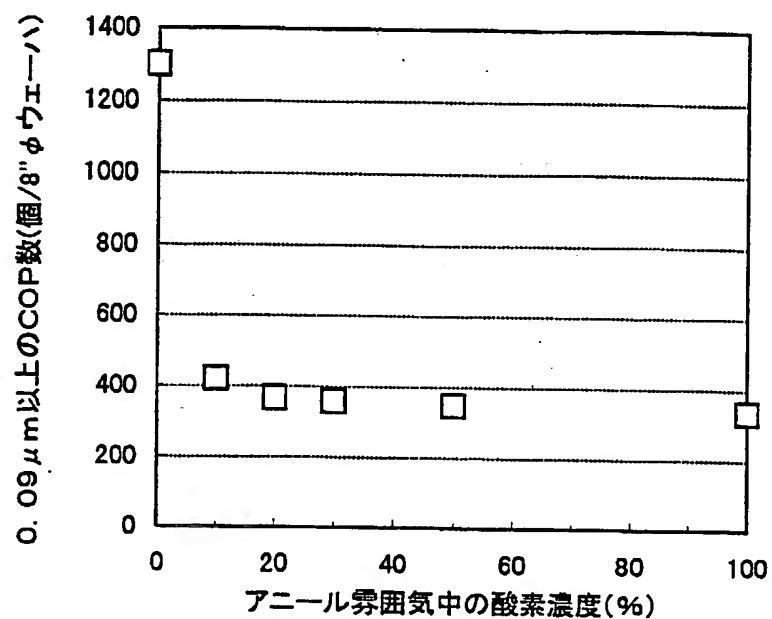
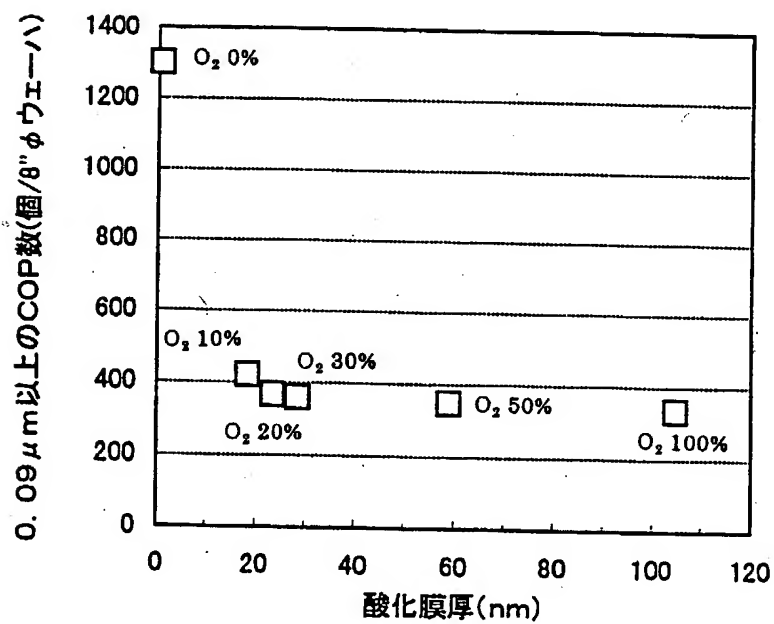


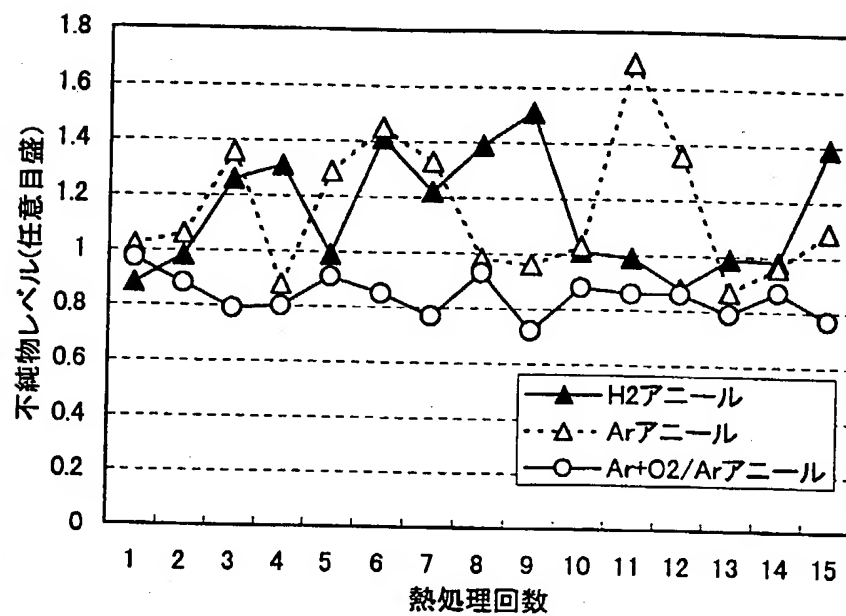
図 4 B





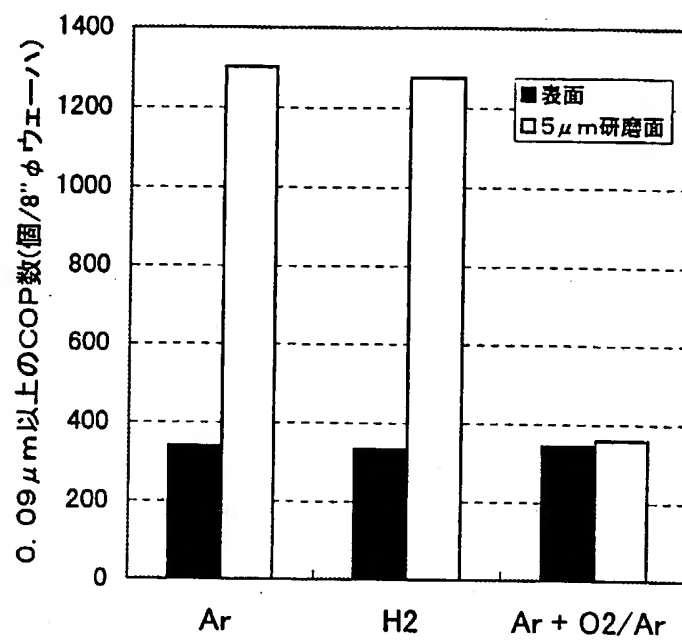
5 / 9

図 5



6 / 9

図 6



7 / 9

図 7

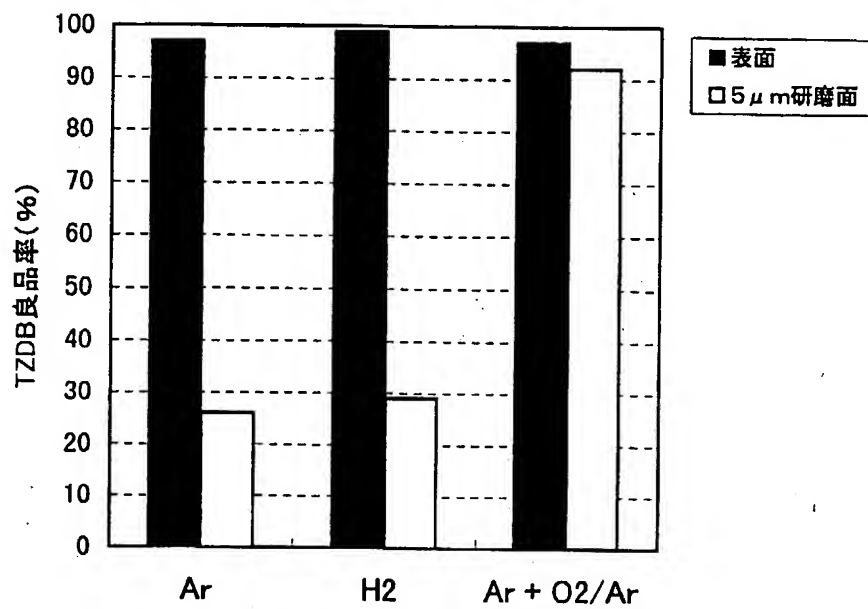


図 8

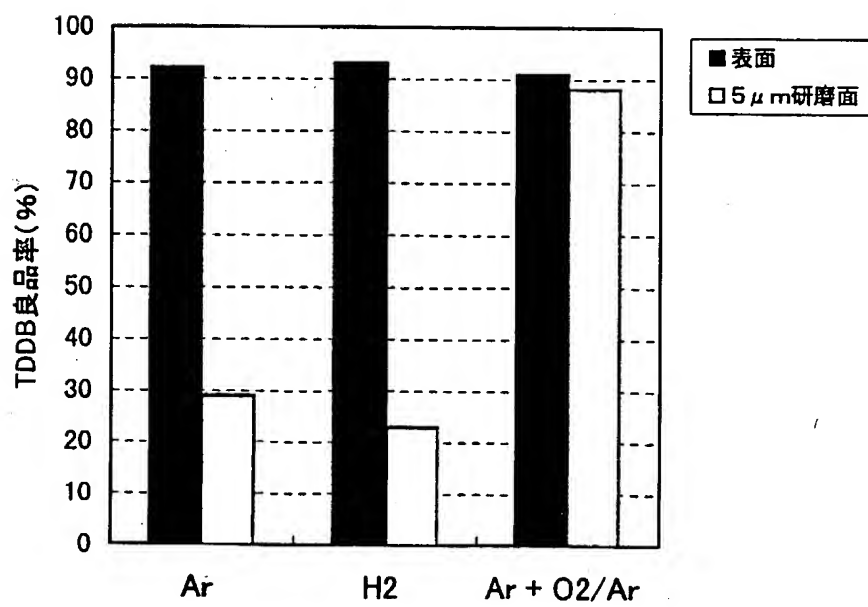


図 9

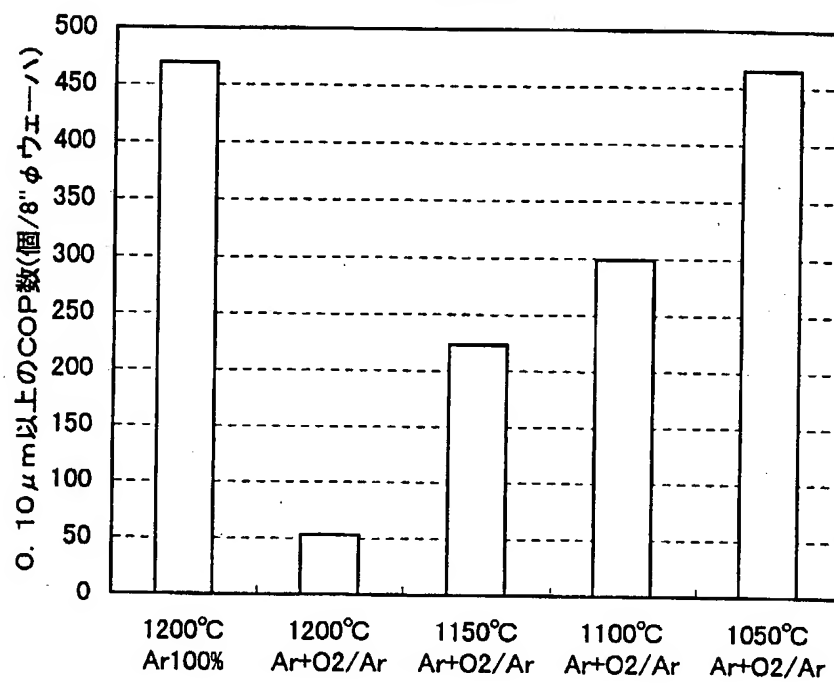
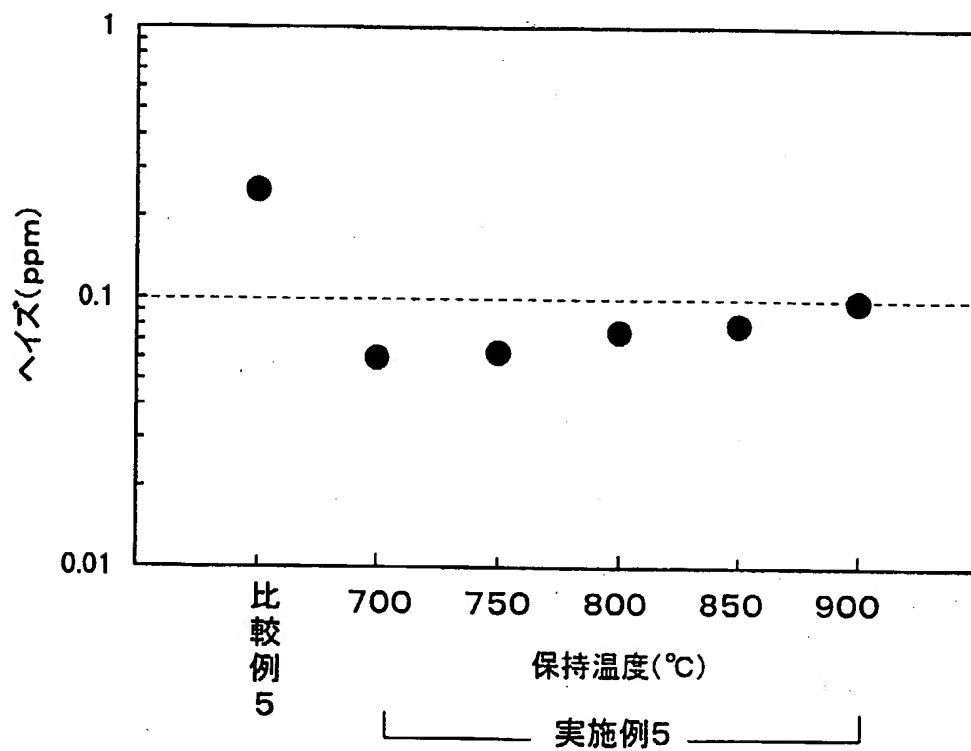


図 10



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl <sup>6</sup> C30B29/06, H01L21/324		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl <sup>6</sup> C30B1/00-35/00, H01L21/324		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX EX EX EX A	JP, 11-260677, A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.), 24 September, 1999 (24.09.99), Claims 4, 10; column 9, lines 41-42; Fig. 2B Claim 17; Claim 16; column 7, lines 33-42; column 9, line 49 to column 10, line 1 & DE, 19900091, A1	1, 2, 4, 12 6 7 13, 14 3, 5, 8-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 November, 1999 (18.11.99)		Date of mailing of the international search report 30 November, 1999 (30.11.99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/04651

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>8</sup> C30B29/06, H01L21/324

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C30B1/00-35/00, H01L21/324

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX EX EX EX A	JP, 11-260677, A (住友金属工業株式会社), 24, 9月, 1999 (24. 09. 99), 請求項4, 請求項10, 第9欄第41~42行, 図2B 請求項17 請求項16 第7欄第33~42行, 第9欄第49行~第10欄第1行 & DE, 19900091, A1	1, 2, 4, 12 6 7 13, 14 3, 5, 8-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 11. 99

国際調査報告の発送日

30.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

五十棲 毅



4G

9440

電話番号 03-3581-1101 内線 3416